

Title	還元ニッケルの水素吸着に就て（第二報）：低温に於ける水素吸着
Author(s)	飯島, 俊一郎
Citation	物理化学の進歩 (1933), 7(1): 24-35
Issue Date	1933-08-18
URL	http://hdl.handle.net/2433/45959
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

(24) (飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第二報)

還元ニッケルの水素吸着に就て (第二報)

低温に於ける水素吸着

飯島俊一郎

還元ニッケルの低温に於ける水素吸着に就ては N. Nikitin,¹⁾ A. F. Benton 及び T. A. White²⁾ 等二三の研究があるのみである。著者は此の兩論文を通讀して三つの疑問を抱いた。其の一は Nikitin の論文に於ける $+19^{\circ}$ の吸着量は水素の壓に無關係に一定して居るといふ記載と、それはニッケルと水素とが一定の化合物を造るがためであると云ふ説明とであつて、其の二は兩論文共に吸着量と壓との關係が不規則であること、其の三は Benton 及び White の論文に於て、液體空氣の溫度に於ける吸着等溫線が、甚だしく圓滑を缺いて居ることであつた。

著者は此等の疑問を解決せんために、特に低壓に於ける測定に注意して、吸着量を測定した。其の實驗の裝置及び方法は第一報と同様であるから省略する。低温の浴として使用した物質は次の如くである。

- 1) 0° 氷と水との混合物。
- 2) -45.2° モノクロルベンゼンの液體と其の固體との混合物。
- 3) -78.5° 固體炭酸とエチルアルコールとの混合物。
- 4) -112° 二硫化炭素の固體と其の液體の混合物。
- 5) -183.5° 少量の窒素を含む液體酸素。

1) Z. Anorg. Chem. 154. 130. (1926)

2) J. Am. Chem. Soc. 52. 2325. (1930)

3) 本誌 7 (1933)

(飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第二報) (25)

〔I〕 實 驗 結 果

各温度に於る吸着量は第1表の如く、此の数値に就て吸着等温線を造れば Fig. 1 及び Fig. 2 の如くである。^{*}

TABLE I.

試料……5.553 g. の酸化ニッケルを還元したもの。

還元は +300° にて 24 時間、400° にて 10 時間。

脱着……400° にて 1 時間。

吸着の温度	平衡圧 (cm.)	吸着量 (c.c.)	平衡圧 (cm.)	吸着量 (c.c.)
+100°	0.00	0.92	1.27	3.31
	0.00	2.15	2.90	4.20
	0.10	2.63	6.00	4.62
	0.61	3.47	10.68	4.95
+ 19°	0.00	0.42	0.76	4.02
	0.00	2.03	1.94	4.42
	0.03	3.33	4.06	4.51
	0.15	3.63	6.55	4.87
	0.42	3.93	9.11	4.93
0°	0.00	1.75	12.37	5.73
	0.10	2.79	19.63	6.22
	0.15	3.59	29.78	7.11
	0.93	4.10	37.55	7.64
	2.03	4.38	47.71	8.31
	3.11	4.53	57.17	8.96
	4.24	4.71	67.47	9.74
	6.30	4.82	75.42	10.30
	9.07	5.02		

* 容器内に残る氣體水素の量：低温に於ては窒素はニッケルに吸着される恐れがあるから、 $\sum \frac{V}{T}$ を用ひる方法(第1報)に依つてこれを求めてはいけぬ。それ故室温に於て窒素を用ひて容器内の全空間を測り、又別に浴外に出る毛管部の容積を水銀を用ひて測つてこれから計算した。

(26) (飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第二報)

-45.2°	0.50	3.15	29.88	6.08
	1.91	3.42	40.07	7.16
	3.38	3.55	49.99	8.03
	7.91	4.14	61.37	8.97
	11.48	4.57	73.53	9.94
	20.79	5.44		
-78.5°	0.00	0.36	3.81	3.43
	0.12	2.74	6.34	3.68
	0.48	2.87	8.64	3.81
	0.88	3.01	25.25	5.48
	1.28	3.12	47.62	7.64
	2.28	3.25	69.95	9.75
-112°	0.00	0.30	1.49	3.11
	0.00	1.16	2.57	3.28
	0.00	1.95	3.83	3.48
	0.00	2.22	6.17	3.68
	0.06	2.63	9.99	3.80
	0.30	2.83	26.14	5.83
	0.60	2.98	44.17	7.41
	0.92	3.09		
-183.5°	0.00	0.48	4.22	3.62
	0.00	1.29	6.07	3.79
	0.00	2.11	9.74	4.56
	0.00	2.47	20.10	6.15
	0.11	2.78	20.66	6.16
	0.45	2.81	31.10	8.04
	0.73	2.96	40.63	9.69
	1.06	2.94	50.20	11.19
	1.30	3.21	60.29	12.84
	2.05	3.09	70.48	17.35
	2.80	3.27		

Fig. 1

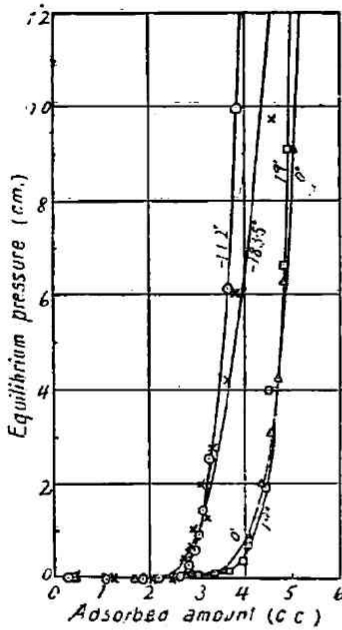
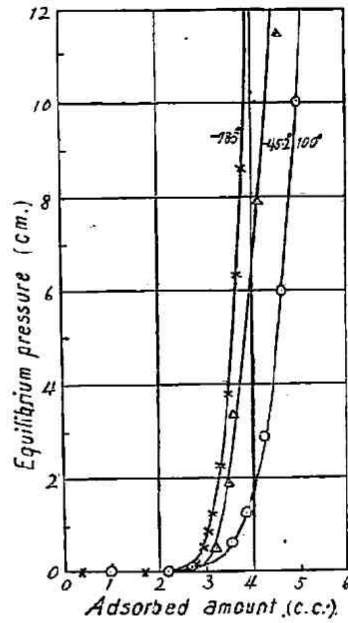


Fig. 2



〔II〕 實驗結果の考察

1) 先づ此所に得た等温線が Freundlich の吸着式と如何なる関係にあるかを見るために、吸着量の對數と、平衡壓の對數との關係を求めれば、第2表の如く、第2表の數値に就て圖を造れば Fig. 3, 4 の如くである。

TABLE II.

吸着温度		100°		19°	
平衡 壓	平衡壓の對數	吸 着 量	吸着量の對數	吸 着 量	吸着量の對數
0.1	-1	2.70	0.431	3.55	0.550
0.2	-0.698	2.95	0.469	3.75	0.574
0.7	-0.155	3.51	0.545	4.13	0.616

(30) (飯島俊一郎) 還元ニツケルの水素吸着に就て (第二報)

で與へられて居るから、吸着量を x c.c. とする時は

$$\frac{N}{N_0} \frac{x}{22412} = \frac{\sigma \mu}{1 + \sigma \mu}$$

依つて此の式を次の如く變形することができる。但し a, b は一つの等温吸着に於ては恒數で p は平衡壓である。

$$x = \frac{abp}{1 + bp}$$

これを變形すれば

$$\frac{p}{x} = \frac{p}{a} + \frac{1}{ab}$$

となる。故に p/x と p との曲線が直線となすか否かを見れば、これらの等温線と此の吸着式との関係を知ることができる。今上の等温線中から任意に 0° 及び -112° の二つを選び、これらに就て p/x と p との関係を見れば第3表の如く、此の數値に就て曲線を造れば Fig. 5 及び Fig. 6 の如く、一見してこれらの等温線が Langmuir の式によく適合するものでないことを知る。

TABLE III.

平衡壓 (p) cm.	0°		-112°	
	吸着量 (x) c.c.	p/x	吸着量 (x) c.c.	p/x
0.1	3.55	0.029	2.66	0.037
0.2	3.61	0.055	2.77	0.072
0.7	4.00	0.175	2.99	0.234
1.5	4.29	0.349	3.19	0.470
3.0	4.58	0.655	3.40	0.882
5.0	4.75	1.052	3.59	1.392
7.0	4.90	1.428	3.70	1.891
9.0	5.02	1.792	3.80	2.369

Fig. 5

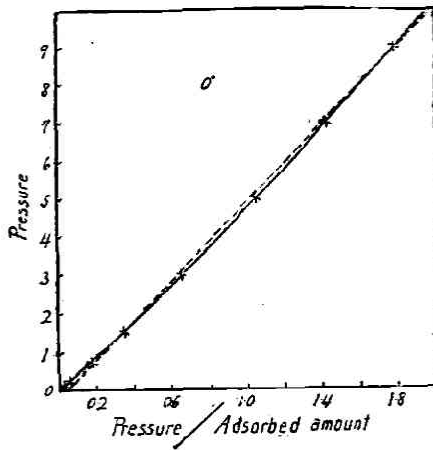
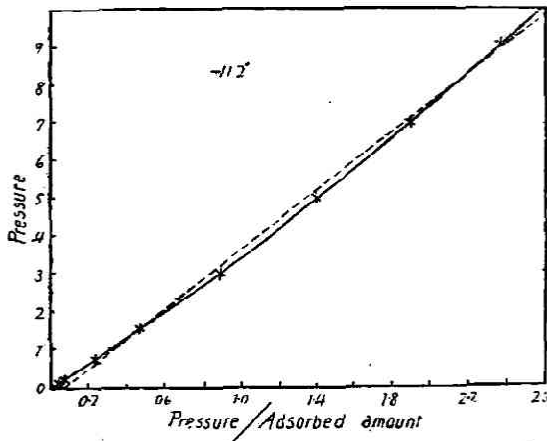


Fig. 6



2) $+19^{\circ}$ の等温線も他の等温線に較べて何等特種の形を持つて居ない。依つて「 $+19^{\circ}$ の吸着量は壓に無關係であつて、これは此の溫度に於てニッケルと水素とが化合物を造るがためである」と云ふ Nikitin の記載は誤つた測定を採用し

(32) (飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第二報)

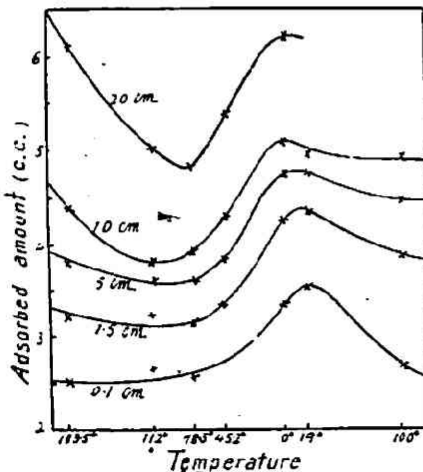
た結果であることが明かである。特に同氏の實驗は低壓の測定を缺いて居るのであるから、これが誤つた結論であることには疑を容れる餘地がない。これに依つて著者の疑問の第一は解決した。

3) 次に吸着等溫線より 0.1, 1.5, 5, 10, 20 cm. の平衡壓に於る吸着量を讀めば第4表の如く、此の數値に據つて吸着等壓線を描けば Fig. 7 の如くである。

TABLE IV.

平衡壓 溫度	吸 着 量 (c.c.)				
	0.1 cm.	1.5 cm.	5 cm.	10 cm.	20 cm.
100°	2.70	3.88	4.50	4.95	—
19°	3.55	4.36	4.75	4.94	—
0°	3.25	4.29	4.75	5.09	6.2
-45.2°	—	3.36	3.83	4.30	5.4
-78.5°	2.55	3.12	3.58	3.92	4.85
-112°	2.66	3.19	3.59	3.81	5.65
-183.5°	2.50	3.19	3.79	4.37	6.1

Fig. 7



即ち何れの壓に於ても 0° 乃至 20° の附近に極大を有し、-80° 乃至 -180° の間に極少を有するのである。ニッケルと水素との吸着等溫線が比較的高壓に於て、極大・極小を有することは Benton 及び White に依つて始めて記載された。此の記載及び Nikitin の吸着量と溫度との間には一定の關係が認められない様な實驗結果とは、

始めに述べた様に著者の疑問の第二であつたが、此の疑問は此所に明白に解決を見た。のみならず極めて低い壓に於に於ても尙極大・極小を有することが明かにされた。著者が此の實驗を始めてから後になつて、H. S. Taylor 及び其の共同研究者等に依つて、¹⁾ 亞酸化マンガンに於る水素の吸着、²⁾ バラジウムに於る一酸化炭素の吸着に就ても同様の事實が認められた。

4) 第三の疑問は Benton 及び White の實驗に於て、液體空氣の溫度に於ける吸着等溫線は甚だしくジクザクに示されて居ることであつた。著者はかくの如きジクザクなる等溫線を得る原因に就て、次の如く考へた。即ち

一時に多量の水素を吸着すれば、其の吸着熱のためにニツケル表面の溫度が昇る。然る時は -183° の如き低温では微量であると考へられて居る所の、Taylor の所謂活性化吸着が³⁾多量に起る。此の活性化吸着は溫度が降つて、浴の溫度になつても其の儘吸着されて居ると考へられる。⁴⁾従つて此の場合吸着量として表れるものは -183.5° に相等する分子吸着の量と、吸着熱のために上昇した溫度に對する活性化吸着との和である。

然るに此の活性化吸着の量は、一時的の溫度上昇の程度、引いては水素をニツケル上に導く狀況の如何に依つて異なる。故に水素を送る速度が實驗毎に異れば、當然ジクザクの等溫線を得るであらう。又水素を極少量宛導き入れて、出来るだけ一時的の溫度上昇を避けたならば、圓滑なる等溫線が得られるであらう。と。

本實驗の最初に記載した -183.5° の等溫線は、此の點に特別の注意を拂はなかつたものであるが、此の點に特に注意して測定した吸着の一例を挙げれば第5表の如く、又此の数値に基いて吸着等溫線を造れば Fig. 8 の如く圓滑なる曲線となる。

1) J. Am. Chem. Soc.	53 (1931) 2168.
2) <i>ibid.</i>	53 (1931) 3604.
3) Taylor, <i>ibid.</i>	53 (1931) 3604.
4) Taylor, <i>ibid.</i>	53 (1931) 578.

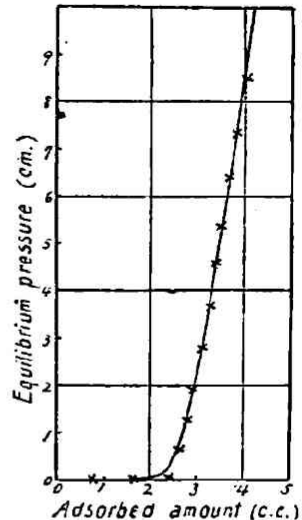
(34) (飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第二報)

TABLE V.

試料……4.852 g. の酸化ニッケルを還元したもの
 還元は 300° で 24 時間, 400° で 10 時間
 脱着……400° で 1 時間

平 衡 圧 (cm.)	吸 着 量 (c.c.)
0.00	0.74
0.00	1.65
0.01	2.43
0.06	2.58
1.31	2.77
1.92	2.83
2.89	3.04
3.78	3.22
4.61	3.39
5.39	3.47
6.43	3.67
7.39	3.81
8.52	4.07

Fig. 8



〔III〕 要 約

1) 100°, 19°, 0°, -45.2°, -78.5°, -112°, -183.5° に於る還元ニッケルの水素吸着を、特に低圧の部分の詳細に測定した。

2) 19° の吸着量は圧に無関係であると云ふ記載の誤なること、並びに此の温度に於て水素とニッケルとが化合物を造ると考へることが誤なることを指摘した。

3) 0.1 cm., 1.5 cm. の如き低圧に於ても、吸着等温線に極大・極小があることを認めた。

4) -183° の如き低温に於る吸着等温線がジグザクになることあるは、實驗の方法が宜しきを得ないためではないかとの暗示を得た。

(飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第二報) (35)

本研究をなすに當つて懇篤なる御指導を賜つた恩師堀場信吉教授及び理化学研究所に於て實驗を行ふの機会を與へられ且種々貴重な御助言を忝ふした恩師和田猪三郎教授に厚く謝意を表します。